





PREPREG AND LAMINATED PLATE

Patent number: JP2004059643
Publication date: 2004-02-26
Inventor: MISHIMA HIROYUKI; ISOZAKI TAKESHI; KANEHARA
HIDENORI; NAGAI KEN
Applicant: MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO
Classification:
- international: *C08J5/24; B32B15/08; C08K3/22; C08L101/00;
H05K1/03; C08J5/24; B32B15/08; C08K3/00;
C08L101/00; H05K1/03; (IPC1-7): C08J5/24;
B32B15/08; C08K3/22; C08L101/00; H05K1/03*
- european: C08J5/10; H05K1/03C4D
Application number: JP20020216723 20020725
Priority number(s): JP20020216723 20020725

Also published as:

 US7056585 (B2)
 US2004166324 (A1)
 DE10333250 (A1)
 TW228388B (B)

Report a data error here

Abstract of JP2004059643

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a prepreg obtained by using a halogen-free flame-retardant thermosetting resin composition excellent in molding properties and solder heat resistance, and a laminate for a printed wiring material and a metal foil-clad laminate obtained by using the prepreg.

SOLUTION: The prepreg is obtained by combining a thermosetting resin (D) composition, comprising as an essential ingredient an aluminum oxide-boehmite composite (boehmite-compounded aluminum hydroxide) (A) obtained by a hydrothermal treatment of aluminum hydroxide, with a substrate (I). The laminated plate and the metal foil-clad laminate are obtained by using the prepreg.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-59643

(P2004-59643A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004. 2. 26)

| | | |
|---------------------------------------|----------------------|-------------|
| (51) Int. Cl. ⁷ | F I | テーマコード (参考) |
| C 08 J 5/24 | C 08 J 5/24 C E Z | 4 F 0 7 2 |
| B 3 2 B 15/08 | B 3 2 B 15/08 U | 4 F 1 0 0 |
| C 08 K 3/22 | C 08 K 3/22 | 4 J 0 0 2 |
| C 08 L 101/00 | C 08 L 101/00 | |
| H 0 5 K 1/03 | H 0 5 K 1/03 6 1 0 L | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 12 頁) 最終頁に続く | | |

| | | | |
|-----------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2002-216723 (P2002-216723) | (71) 出願人 | 000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 |
| (22) 出願日 | 平成14年7月25日 (2002. 7. 25) | (74) 代理人 | 100117891 弁理士 永井 隆 |
| | | (72) 発明者 | 三島 裕之 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内 |
| | | (72) 発明者 | 磯崎 剛 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内 |
| | | (72) 発明者 | 金原 秀憲 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内 |
| | | 最終頁に続く | |

(54) 【発明の名称】 プリフレグ及び積層板

(57) 【要約】

【課題】成形性やハンダ耐熱性に優れた、ハロゲンフリー難燃性の熱硬化性樹脂組成物を使用してなるプリフレグ、並びに該プリフレグを使用してなるプリント配線材料用の積層板、金属箔張り積層板を提供する。

【解決手段】水酸化アルミニウムを水熱処理することにより得られる水酸化アルミニウム-ペーマイト複合品（ペーマイト複合水酸化アルミ）（A）を必須成分として含有する熱硬化性樹脂（D）組成物を基材（I）と組み合わせてなるプリフレグ、並びに該プリフレグを使用してなる積層板、及び金属箔張り積層板。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水酸化アルミニウムを水熱処理することにより得られる水酸化アルミニウム－ペーナイト複合品（以下ペーナイト複合水酸化アルミと称す）（A）を必須成分として含有する熱硬化性樹脂（D）組成物を基材（I）と組み合わせてなるフリアレグ。

【請求項 2】

ペーナイト複合水酸化アルミ（A）中の水酸化アルミニウムとペーナイトの比率が、45～95：55～5であることを特徴とする請求項 1 記載のフリアレグ。

【請求項 3】

ペーナイト複合水酸化アルミ（A）の配合量が、熱硬化性樹脂（D）100重量部に対し、1～200重量部であることを特徴とする請求項 1 乃至 2 に記載のフリアレグ。 10

【請求項 4】

該組成物に、シランカップリング剤（E）、または湿潤分散剤（F）を必須成分として含有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のフリアレグ。

【請求項 5】

前記熱硬化性樹脂（D）に、ペーナイト（B）、又は水酸化アルミニウム（C）を必須成分として含有させることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のフリアレグ。

【請求項 6】

ペーナイト複合水酸化アルミ（A）とペーナイト（B）との配合比率が、重量比で45～95：55～5であることを特徴とする請求項 5 記載のフリアレグ。 20

【請求項 7】

ペーナイト複合水酸化アルミ（A）と水酸化アルミニウム（C）との配合比率が、重量比で55～95：45～5であることを特徴とする請求項 5 記載のフリアレグ。

【請求項 8】

熱硬化性樹脂（D）が、シアノ酸エステル樹脂（G）、または非ハロゲン化エポキシ樹脂（H）を必須成分として含有することを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載のフリアレグ。

【請求項 9】

シアノ酸エステル樹脂（G）が、2, 2-ビス（4-シアネートフェニル）プロパン、またはノボラックとハロゲン化シアンの反応により得られるシアネート類、またはそれらの混合物であることを特徴とする請求項 8 記載のフリアレグ。 30

【請求項 10】

非ハロゲン化エポキシ樹脂（H）が、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、リン含有エポキシ樹脂からなる群から選択された1種もしくは2種以上であることを特徴とする請求項 8 記載のフリアレグ。

【請求項 11】

請求項 1～10 のいずれかに記載のフリアレグを使用してなる積層板、並びに金属箔張り積層板。 40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、成形性が良好で、かつ耐熱性や耐燃性に優れた熱硬化性樹脂組成物を使用したフリアレグ、並びに該フリアレグを使用してなる積層板、金属箔張り積層板に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子機器のプリント配線板材料として、エポキシ樹脂やBT（ビスマレイミド／トリアジン）樹脂組成物を使用したフリアレグ、該フリアレグを加熱硬化した積層板、該積層板と 50

該フリアフレグを組み合わせた多層板が広く使用されている。

これらのプリント配線板材料の難燃化の手法としては、通常、臭素系化合物を配合した処方が採用されているが、近年、いわゆる環境問題から、臭素系難燃剤に対する種々の規制が論議され、ハロゲンフリー化を目的として各種難燃性化合物の組み合わせが検討されている。

【0003】

加えて、電子部品実装時において、従来の鉛ハンダに替わり、鉛フリーハンダに移行する動きが活発となり、それに伴いハンダリフロー時の温度が、20～30℃上昇することが避けられない状況になることから、高いリフロー温度に耐える、ハンダ耐熱性の良好なプリント配線板材料が不可欠となり、ハロゲンフリーで、かつハンダ耐熱性に優れた、環境にやさしい材料の出現が強く要望されている。

10

【0004】

これらの動向に対し、例えばエポキシ樹脂ベースのプリント配線板材料では、臭素化エポキシ樹脂を削除する方向で、各種ハロゲンフリー系難燃剤の検討が行われており、現在提案されている事例としては、リン又は窒素を含有する化合物に、水酸化アルミニウムを併用する手法が主流となっているが、水酸化アルミニウムは、200℃前後から脱水反応が開始するため、ハンダ耐熱性については限界があった。

【0005】

水酸化アルミニウムの耐熱性を向上させる手法としては、水酸化アルミニウムを、加熱により、部分脱水処理することで、見かけ上の結晶水のモル数を1.8～2.9に減らしたものの（特開昭51-27898）が開示されているが、これを熱硬化性樹脂に配合した場合、加熱脱水処理に起因する気孔の影響から、成形外観にムラが発生するため、通常のプリント配線板材料用途への適用は困難であった。

20

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

現在、エポキシ樹脂やBT樹脂をベースにしたハロゲンフリー難燃性プリント配線板材料は、通常、難燃剤として、水酸化アルミニウムを併用する手法が採用されている。しかしながら、水酸化アルミニウム単体は、耐熱性が不十分であり、これを熱硬化性樹脂に配合させてなる積層板では、ハンダ耐熱性について限界があり、従来よりも高い温度が要求される、鉛フリーハンダに適用可能なハンダ耐熱性を有するハロゲンフリー難燃性プリント配線板材料は、ほとんど見当たらない。本発明は、成形性やハンダ耐熱性に優れた、ハロゲンフリー難燃性の熱硬化性樹脂組成物を使用したフリアフレグ、並びに該フリアフレグを使用してなる積層板、金属箔張り積層板の提供を目的とする。

30

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、熱硬化性樹脂に充填剤として、水酸化アルミニウムを水熱処理することにより得られる水酸化アルミニウム-ペーナイト複合品を含有させた熱硬化性樹脂組成物から得られるプリント配線板材料は、成形外観のムラがなく、耐燃性に優れ、かつハンダ耐熱性や電気特性が良好であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

即ち、本発明は、水酸化アルミニウムを水熱処理することにより得られる水酸化アルミニウム-ペーナイト複合品（ペーナイト複合水酸化アルミ）（A）を必須成分として含有する熱硬化性樹脂（D）組成物を基材（I）と組み合わせるフリアフレグ、並びに該フリアフレグを使用してなる積層板、及び金属箔張り積層板である。

40

【0009】

【発明実施の形態】

本発明に使用されるペーナイト複合水酸化アルミ（A）とは、水酸化アルミニウムを水熱処理することにより得られる、水酸化アルミニウムにペーナイトが複合したものであれば、特に限定されるものではない。本発明のペーナイト複合水酸化アルミ（A）は、水酸化アルミニウムを原料として、水熱処理をすることによりペーナイト化させる過程で、晶出

50

するペーナイトが水酸化アルミニウムに複合したものであり、従来から知られている、水酸化アルミニウムを単に空気中で加熱焼成処理することによって得られる、水酸化アルミニウムの部分脱水品とは異なるものである。

【0010】

ペーナイト複合水酸化アルミ(A)中の、水酸化アルミニウムとペーナイトの比率は、種々の比率のものが適用可能であるが、水酸化アルミニウム：ペーナイト(重量比)で、45～95：55～5が好ましく、特に50～90：50～10がより好適である。

【0011】

本発明におけるペーナイト複合水酸化アルミ(A)中の、水酸化アルミニウムとペーナイトの比率は、熱分析装置を用いて、空気中10℃/分の昇温条件で熱分析(TG-DTA)測定を行い、純粋な水酸化アルミニウムとペーナイトの全脱水量の理論値が各々34.6%と15%であることに基づき、下記数式のように算出した。

$$34.6X + 15Y = Z$$

$$X + Y = 1$$

$$\therefore X = (Z - 15) / 19.6$$

(X：水酸化アルミニウムの割合、Y：ペーナイトの割合、Z：実測の脱水量(%))

【0012】

上記Zに脱水量の実測値を導入することにより算出し、得られたXを百分率にしたものが水酸化アルミニウムの比率であり、Xを1から減じ、これを百分率にしたものがペーナイトの比率である。

【0013】

ペーナイト複合水酸化アルミ(A)の製造方法としては、水酸化アルミニウムを原料として水熱処理をする方法であれば、特に限定されるものではなく、例えば、オートクレーブ中で、水酸化アルミニウムを水に分散・溶解させ、温度：100～200℃、圧力：2～20kPa/cm²で、水熱反応させる方法などにより、種々の比率のペーナイト複合水酸化アルミ(A)が製造可能である。

【0014】

ペーナイト複合水酸化アルミ(A)の平均粒子径は、0.5～10μmのものが好適に使用され、粒度分布や平均粒子径を変化させたものを、1種もしくは2種以上を適宜組み合わせ使用することも可能である。

【0015】

本発明のペーナイト複合水酸化アルミ(A)は、水酸化アルミニウムを原料として水熱処理をすることによりペーナイト化させる過程で、晶出するペーナイトが水酸化アルミニウムに複合したものであり、水酸化アルミニウムを空気中で加熱処理した、既知の水酸化アルミニウムの部分脱水品と比較し、水酸化アルミニウムに結合している水の脱水温度が高くなる特徴を有している。

【0016】

この差異がどのような機構によるかは明確ではないが、水酸化アルミニウムの部分脱水品では、水酸化アルミニウムの粒子表面から結晶水が脱水するのみで、部分的に脱水された水酸化アルミニウムが生成するのに対し、本発明のペーナイト複合水酸化アルミ(A)では、ペーナイトの生成機構として知られている原料水酸化アルミニウムの溶解に引き続き起こるペーナイトの析出反応で生成するペーナイトの結晶が、水酸化アルミニウムの結晶に接して成長し、水酸化アルミニウムの結晶を拘束するため、水酸化アルミニウムの結晶に結合している水の脱水を抑制することにより、脱水温度が高くなるのではないかと推測される。

【0017】

更に、両者の生成機構の相違から、得られる粒子の表面状態も異なり、水酸化アルミニウムの部分脱水品は、結晶水の脱水に伴う気孔が、粒子表面に数多く発生するのに対し、本発明のペーナイト複合水酸化アルミ(A)では、脱水に伴う気孔が発生しないため、樹脂との親和性に優れ、成形外観がムラになりにくい特徴を有している。

10

20

30

40

50

【0018】

ペーナイト複合水酸化アルミ(A)の配合量は、熱硬化性樹脂(D)100重量部に対し、1~200重量部が好ましく、特に20~120重量部が好適である。上記範囲の下限未満では、ペーナイト複合水酸化アルミ(A)の併用効果が実質的に無く、上限を超えると基材への塗布性やハンダ耐熱性が低下する。

【0019】

本発明のペーナイト複合水酸化アルミ(A)は、水酸化アルミニウムより耐熱性が高く、ペーナイトより耐燃性が良好であり、熱硬化性樹脂(D)の充填剤として使用すると、これ単独でも、耐熱性と耐燃性のバランスに優れた硬化物が得られるが、熱硬化性樹脂(D)の耐燃性レベルや充填剤量の要求レベルなどから、ペーナイト(B)、又は水酸化アルミニウム(C)を併用することが好適である。

10

【0020】

本発明の好適な態様であるペーナイト(B)とは、酸化アルミニウムの1水和物であり、合成樹脂の充填剤に使用されるものであれば、特に限定されるものではない。具体的にはオートクレーブ中で、水酸化アルミニウムを、通常150℃以上300℃以下で、水熱処理させ、酸化アルミニウムの1水和物として再結晶させたものなどが例示される。

【0021】

この水熱処理法で得られるペーナイト(B)は、前記ペーナイト複合水酸化アルミ(A)と製法は基本的に同様であるが、ペーナイト複合水酸化アルミ(A)は、ペーナイト化させる過程で、晶出するペーナイトが水酸化アルミニウムに複合したものであるのに対し、ペーナイト(B)は、完全にペーナイト化を進めたもので、全て酸化アルミニウムの1水和物として再結晶したものである。

20

【0022】

ペーナイト(B)の粒子形状としては、粒状、板状、針状、多面体状など、何れも使用可能であり、平均粒子径は、0.5~10μm程度のものが好適に使用され、粒度分布や平均粒子径を変化させたものを、1種もしくは2種以上を適宜組み合わせ使用することも可能である。

【0023】

ペーナイト複合水酸化アルミ(A)とペーナイト(B)の配合比率は、重量比で45~95:55~5が好ましく、特に50~90:50~10が好適である。ペーナイト(B)の比率が、55を超えると、難燃性の低下が認められ、本発明の目的に合致しない。

30

【0024】

本発明の好適な態様である水酸化アルミニウム(C)は、電子絶縁材料の充填剤に使用される水酸化アルミニウムであれば、特に限定されるものではない。これらは周知であるが、好ましくは、絶縁信頼性の点で、ソーダ分を減少させた低電導率品(低ソーダ品)の水酸化アルミニウムが使用される。水酸化アルミニウム(C)の平均粒子径としては、0.5~10μm程度のものが使用され、粒度分布や平均粒子径を変化させたものを、適宜組み合わせ使用することも可能である。

【0025】

ペーナイト複合水酸化アルミ(A)と水酸化アルミニウム(C)の配合比率は、重量比で55~95:45~5が好ましく、特に60~90:40~10が好適である。水酸化アルミニウム(C)の比率が、45を超えると、ハンダ耐熱性の低下が認められ、本発明の目的に合致しない。

40

【0026】

本発明における、好適な態様であるシランカップリング剤(E)とは、一般に無機物の表面処理に使用されているシランカップリング剤であれば、特に限定されるものではない。

これらは周知であり、具体的には、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノシラン系、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシシラン系、γ-メタアクリロキシプロピルトリメト

50

シキシラン、ビニルトリ（β-メトキシエトキシ）シランなどのビニルシラン系、N-β-（N-ビニルベンジルアミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトシキシラン塩酸塩などのカチオニックシラン系、フェニルシラン系などが例示され、1種もしくは2種以上を適宜組み合わせる使用することも可能である。

【0027】

シランカップリング剤（E）の配合方法は、予めペーマイト複合水酸化アルミ（A）やペーマイト（B）や水酸化アルミニウム（C）に表面処理する方法や、熱硬化性樹脂（D）や溶剤に添加し、分散させた後、ペーマイト複合水酸化アルミ（A）やペーマイト（B）や水酸化アルミニウム（C）を混合する方法などが例示される。シランカップリング剤（E）の配合量は、熱硬化性樹脂（D）100重量部に対し、0.1～10重量部が好ましく、特に0.5～5重量部が好適である。

10

【0028】

本発明における、好ましい態様である湿潤分散剤（F）とは、塗料用に使用されている分散安定剤であれば、特に限定されるものではない。好ましくは、酸基を有する共重合体ベースの湿潤分散剤が使用され、その具体例としては、ビックミー・ジャパン製のD i S P e r b o n k - 1 1 0、1 1 1、9 9 6、W 9 0 3 等が挙げられる。湿潤分散剤（F）の添加方法は、熱硬化性樹脂（D）や溶剤に添加した後、ペーマイト複合水酸化アルミ（A）やペーマイト（B）や水酸化アルミニウム（C）を混合する方法、予め溶剤等に溶解させ、そこにペーマイト複合水酸化アルミ（A）やペーマイト（B）や水酸化アルミニウム（C）を分散した後、熱硬化性樹脂（D）を混合する方法等が例示される。湿潤分散剤（F）の配合量は、熱硬化性樹脂（D）100重量部に対し、0.1～5重量部が好ましく、特に0.2～2重量部が好適である。

20

【0029】

本発明において使用される熱硬化性樹脂（D）は、プリント配線材料用に使用される非ハロゲン化の熱硬化性樹脂であれば、特に限定されるものではない。熱硬化性樹脂（D）の代表的な例としては、シアン酸エステル樹脂、ビスマレイミド-シアン酸エステル樹脂、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂、不飽和基含有ポリフェニレンエーテル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂などが挙げられ、目的に応じて1種もしくは2種以上を適宜組み合わせる使用することも可能である。より好適なものとしては、シアン酸エステル樹脂、または非ハロゲン化エポキシ樹脂を必須成分として含有する熱硬化性樹脂が挙げられる。

30

【0030】

本発明の熱硬化性樹脂（D）の好ましい態様であるシアン酸エステル樹脂（G）とは、1分子中に2個以上のシアネート基を有する化合物であれば、特に限定されるものではない。その具体例としては、1, 3-又は1, 4-ジシアネートベンゼン、1, 3, 5-トリシアネートベンゼン、1, 3-, 1, 4-, 1, 6-, 1, 8-, 2, 6-又は2, 7-ジシアネートナフタレン、1, 3, 6-トリシアネートナフタレン、4, 4'-ジシアネートビフェニル、ビス（4-ジシアネートフェニル）メタン、2, 2'-ビス（4-シアネートフェニル）フロパン、ビス（4-シアネートフェニル）エーテル、ビス（4-シアネートフェニル）チオエーテル、ビス（4-シアネートフェニル）スルホン、トリス（4-シアネートフェニル）ホスファイト、トリス（4-シアネートフェニル）ホスフェート、およびノボラックや水酸基含有熱可塑性樹脂のオリゴマー（例えばヒドロキシポリフェニレンエーテル、ヒドロキシポリスチレンなど）などとハロゲン化シアンの反応により得られるシアネート類などが挙げられ、1種もしくは2種以上を適宜混合して使用することも可能である。より好適なものとしては、2, 2'-ビス（4-シアネートフェニル）フロパン、ノボラックとハロゲン化シアンとの反応により得られるシアネート類が挙げられる。また、これらシアン酸エステル化合物のシアネート基の三量化によって形成されるトリアジン環を有する重量平均分子量500～5, 000のプレポリマーが好適に使用される。プレポリマーの製法としては、上記のシアン酸エステルモノマーを、例えば鉍酸、ルイス酸等の酸類：ナトリウムアルコラートなど、第三級アミン類などの塩、炭酸ナトリウムなどの塩類などを触媒として重合させる方法などが例示される。

40

50

【0031】

本発明の熱硬化性樹脂（D）の好適な態様である非ハロゲン化エポキシ樹脂（H）とは、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する非ハロゲン化合物であれば、特に限定されるものではない。その代表例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、リン含有エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、シクロペンタジエン型エポキシ樹脂、イソシアネート変性エポキシ樹脂：ポリブタジエン、水酸基含有シリコン樹脂などから誘導されるエポキシ化合物などが挙げられ、1種もしくは2種以上を適宜混合して使用することも可能である。

10

【0032】

より好適なものとしては、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、およびリン含有エポキシ樹脂が挙げられる。

【0033】

本発明の熱硬化性樹脂（D）には、必要に応じて、熱硬化性樹脂（D）の硬化剤、硬化促進剤を併用することが可能である。これらは周知であり、一般に使用されるものであれば、特に限定されるものではない。代表例としては、アミン化合物、フェノール化合物、酸無水物、イミダゾール類、有機金属塩などが挙げられ、1種もしくは2種以上を適宜混合して使用することも可能である。

20

【0034】

本発明の熱硬化性樹脂（D）には、所期の特性が損なわれない範囲において、難燃剤、充填剤、添加剤などの併用も可能である。これらは周知であり、一般に使用されるものであれば、特に限定されるものではない。

【0035】

難燃剤としては、水酸化マグネシウムなどの水和物、酸化モリブデン、モリブデン酸亜鉛などのモリブデン化合物、ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛；リン酸エステル、リン酸メラミンなどのリン化合物、メラミンやベンゾグアナミンの変性物などの窒素含有化合物、シリコン系化合物などが挙げられる。

30

【0036】

充填剤としては、天然シリカ、焼成シリカ、合成シリカ、アモルファスシリカ、ホワイトカーボン、チタンホワイト、アエロジル、カオリン、クレー、タルク、焼成カオリン、焼成クレー、焼成タルク、ウオラストナイト、天然マイカ、合成マイカ、アルミナ、ガラス短繊維、ガラス微粉末、中空ガラスなどが例示される。その他添加剤としては、ベンゾトリアゾールなどの紫外線吸収剤、ヒンダートフェノール、スチレン化フェノールなどの酸化防止剤、チオキサントン系などの光重合開始剤、スチルベン誘導体などの蛍光増白剤、光増感剤、染料、顔料、増粘剤、滑剤、消泡剤、レベリング剤、光沢剤、重合禁止剤、チクソ性付与剤などが、所望に応じて、適宜組み合わせ使用することも可能である。

40

【0037】

本発明で使用される基材（I）としては、各種のプリント配線板材料に用いられている周知のものを使用することが可能である。基材（I）の材質としては、Eガラス、Dガラス、Sガラス、NEガラス、クォーツなどの無機繊維、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステルなどの有機繊維または有機フィルムなどが例示され、目的とする用途や性能により適宜選択され、必要により、単独もしくは、2種類以上を組み合わせ使用することも可能である。

【0038】

基材（I）の形状としては、織布、不織布、ロービング、チョフドストランドマット、サーフェシングマットなどが例示される。基材（I）の厚みについては、特に制限はされる

50

ものではないが、通常は、0.02～0.3mm程度を使用する。またシランカップリング剤などで表面処理したものや物理的に開繊処理を施したものは、吸湿耐熱性の面から好適に使用できる。基材(I)が有機フィルムの場合は、フィルムの厚みは、特に制限はされるものではないが、0.002～0.05mm程度の使用が好適である。

【0039】

本発明のフリフレグの製造方法は、ペーマイト複合水酸化アルミ(A)を含有する熱硬化性樹脂(D)組成物と基材(I)を組み合わせたフリフレグが得られるものであれば、特に限定されるものではない。具体的には、上記熱硬化性樹脂(D)組成物を、基材(I)に含浸又は塗布させた後、100～200℃の乾燥機中で、1～30分加熱させる方法などにより、Bステージ化して、フリフレグを製造する方法などが例示される。基材(I)に対する熱硬化性樹脂(D)組成物の付着量は、フリフレグの樹脂量(無機充填剤を含む)で30～90重量%の範囲である。

10

【0040】

熱硬化性樹脂(D)組成物を、基材(I)と組み合わせる際、必要に応じ、有機溶剤を使用するが、その種類としては、熱硬化性樹脂(D)と相溶するものであれば、特に限定されるものではない。その代表例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセルソルブ、フロビレングリコールメチルエーテル及びそのアセテート、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミドなどが挙げられ、1種もしくは2種以上を適宜混合して使用することも可能である。基材(I)への含浸性を重視する場合は、沸点120～200℃程度の溶剤を併用することが好適である。

20

【0041】

本発明の好ましい態様である積層板は、前述のフリフレグを用いて積層成形したものである。具体的には前述のフリフレグを適宜、1枚ないし複数枚以上を重ね、所望によりその片面もしくは両面に、銅やアルミニウムなどの金属箔を配置した構成で、積層成形することにより製造する。使用する金属箔は、プリント配線板材料に用いられるものであれば特に限定はされない。成形条件としては、通常のプリント配線用積層板及び多層板の手法が適用できる。例えば、多段プレス、多段真空プレス、連続成形、オートクレープ成形機などを使用し、温度：100～300℃、圧力：2～100kgf/cm²、加熱時間：0.05～5時間の範囲が一般的である。また、本発明のフリフレグと、別途作成した内層用の配線板を組み合わせ、積層成形することにより、多層板とすることも可能である。

30

【0042】

【実施例】

(ペーマイト複合水酸化アルミの製造例1)

水酸化アルミニウム(H-42 I、昭和電工製)100重量部を水500重量部に混合後、オートクレープに入れ、温度：170℃、圧力：8kgf/cm²で5時間水熱処理した後、生成物を脱水、120℃で乾燥後、にかけ、ペーマイト複合水酸化アルミニウム▲1▼(ペーマイト複合率：20%)を得た。

【0043】

(ペーマイト複合水酸化アルミの製造例2)

水酸化アルミニウム(CL808、住友化学製)100重量部を水300重量部に混合後、オートクレープに入れ、温度：160℃、圧力：6.3kgf/cm²で8時間水熱処理した後、生成物を脱水、120℃で乾燥後、にかけ、ペーマイト複合水酸化アルミニウム▲2▼(ペーマイト複合率：10%)を得た。

40

【0044】

実施例1

ビス(3,5-ジメチル-4-マレイミドフェニル)メタン70重量部、2,2-ビス(4-シアネートフェニル)フロパンのフレポリマー(BT2070、三菱ガス化学製)30重量部、γ-グリシドキシフロビルトリメトキシシラン(A-187、日本ユニカ一製)0.5重量部をメチルエチルケトンに溶解した後、ペーマイト複合水酸化アルミ▲

50

1 ▼ 100重量部、オクチル酸亜鉛 0.01重量部を混合してワニスを得た。このワニスをメチルエチルケトンで希釈し、厚さ0.1mmのEガラスクロスに含浸塗工し、150℃で加熱乾燥して、樹脂含有量（無機充填剤を含む、以下同様）48重量%のフリアレグを得た。このフリアレグを8枚重ね、この上下に18μmの電解銅箔を配置し、圧力30kPa/cm²、温度220℃で、120分間プレスを行い、厚さ0.8mmの銅張積層板を得た。

【0045】

実施例2

4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド 50重量部、2,2-ビス(4-シアネートフェニル)プロパンのプレポリマー(BT2070) 15重量部、フェノールノボラックエポキシ樹脂(エピコート154、ジャパンエポキシレジン製) 35重量部、DiSPeithonk-111(ビックケミー・ジャパン製) 1重量部をジメチルホルムアミドに溶解した後、ペーマイト複合水酸化アルミ▲1 ▼ 80重量部、ジメチルベンジルアミン 0.01重量部を混合してワニスを得た。このワニスを使用し、実施例1と同様にし、厚さ0.8mmの銅張積層板を得た。

【0046】

実施例3

ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン 55重量部、クレゾールノボラックとクロルシアンから得られるノボラックシアネートのプレポリマー(CT-90、ロンサ製) 20重量部、ビスフェノールF型エポキシ樹脂(エピコート4001P、油化シェルエポキシ製) 15重量部、クレゾールノボラックエポキシ樹脂(ESCN220H、住友化学製) 10重量部、DiSPeithonk-996(ビックケミー・ジャパン製) 1重量部をメチルエチルケトンに溶解した後、ペーマイト複合水酸化アルミ▲2 ▼ 80重量部とペーマイト(BMB、河合石灰工業製) 20重量部を、予めγ-グリシドキシプロピルトリメトシキシラン(A-187) 1重量部で表面処理させたものと、2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.01重量部を混合してワニスを得た。このワニスを使用し、実施例1と同様にし、厚さ0.8mmの銅張積層板を得た。

【0047】

実施例4

2,2-ビス(4-シアネートフェニル)プロパンのプレポリマー(BT2070) 35重量部、ビスフェノールF型エポキシ樹脂(エピコート4001P) 45重量部、ナフタレン型エポキシ樹脂(エピクロンHP-4032、大日本インキ製) 20重量部、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトシキシラン(A-186、日本ユニカー製) 0.5重量部、DiSPeithonk-W903(ビックケミー・ジャパン製) 0.5重量部をメチルエチルケトンに溶解した後、ペーマイト複合水酸化アルミ▲2 ▼ 60重量部、水酸化アルミニウム(CL808) 20重量部、モリブデン酸亜鉛をタルクに担持したもの(ケムガード911C、シャーウィン・ウィリアムズ製) 10重量部、オクチル酸亜鉛 0.02重量部を混合してワニスを得た。このワニスを使用し、実施例1と同様にし、厚さ0.8mmの銅張積層板を得た。

【0048】

実施例5

リン含有エポキシ樹脂(FX289、東都化成製) 96.5重量部、ジシアンジアミド 8.5重量部、γ-アミノプロピルトリエトシキシラン(A-1100、日本ユニカー製) 0.5重量部を、ジメチルホルムアミドとメチルエチルケトンの混合溶媒に溶解した後、ペーマイト複合水酸化アルミ▲1 ▼ 50重量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.01重量部を混合してワニスを得た。このワニスをメチルエチルケトンで希釈し、厚さ0.1mmのEガラスクロスに含浸塗工し、160℃で加熱乾燥して、樹脂含有量45重量%のフリアレグを得た。このフリアレグを8枚重ね、この上下に18μmの電解銅箔を配置し、圧力30KPa/cm²、温度180℃で、120分間プレスを行い、厚さ0.8mmの銅張積層板を得た。

10

20

30

40

50

【0049】

実施例6

ビスフェノールF型エポキシ樹脂（エピコート4001P）50重量部、フェノールとサリチルアルデヒドの縮合物系エポキシ樹脂（エピコート1082、油化シェルエポキシ製）20重量部、メラミン変性ノボラック樹脂（エピキュアYLH828、油化シェルエポキシ製）20重量部、フェノールノボラック樹脂（フェノライトTD2181、大日本インキ製）10重量部、Diphenylmethane-111（ビックケミー・ジャパン製）0.5重量部をメチルエチルケトンに溶解した後、ペーマイト複合水酸化アルミ▲1▼70重量部、ペーマイト（BMB）80重量部、ジメチルベンジルアミン 0.01重量部を混合してワニスを得た。このワニスを使用し、実施例5と同様にして、厚さ0.8mmの銅張積層板を得た。

10

【0050】

実施例7

ビスフェノールF型エポキシ樹脂（エピコート4001P）50重量部、クレゾールノボラックエポキシ樹脂（ESCN220H）20重量部、フェノールノボラック樹脂（フェノライトTD2090、大日本インキ製）20重量部、9、10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド（HCA、三光製）10重量部、Diphenylmethane-110（ビックケミー・ジャパン製）1重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルに溶解した後、ペーマイト複合水酸化アルミ▲2▼50重量部と水酸化アルミニウム（CL303）20重量部を、予めγ-グリシドキシプロピルトリメトシキシラン（A-187）1重量部で表面処理させたものと、ジメチルベンジルアミン 0.03重量部を混合してワニスを得た。このワニスを使用し、実施例5と同様にして、厚さ0.8mmの銅張積層板を得た。

20

【0051】

比較例1

実施例1において、ペーマイト複合水酸化アルミ▲1▼100重量部の代わりに、水酸化アルミニウム（CL303）を、熱風乾燥機中で、200℃、48時間、加熱処理後、にかけて得られた水酸化アルミニウムの部分脱水処理品 100重量部を使用する以外は同様にを行い、ワニスを得た。

このワニスを使用し、実施例1と同様にして、厚さ0.8mmの銅張積層板を得た。

30

【0052】

比較例2

実施例3において、ペーマイト複合水酸化アルミ 80重量部とペーマイト 20重量部の代わりに、ペーマイト（BMB）100重量部を使用する以外は同様にを行い、ワニスを得た。このワニスを使用し、実施例1と同様にして、厚さ0.8mmの銅張積層板を得た。

【0053】

比較例3

実施例6において、ペーマイト複合水酸化アルミ▲2▼70重量部とペーマイト 30重量部の代わりに、水酸化アルミニウム（CL303）100重量部を使用する以外は同様にを行い、ワニスを得た。このワニスを使用し、実施例5と同様にして、厚さ0.8mmの銅張積層板を得た。

40

【0054】

実施例、及び比較例で得られた積層板の評価結果を下記の表に示した。

【表1】

| | 積層板の外観 | ハンダ耐熱性 280℃、3min | 絶縁抵抗 D-6/100 | 耐燃性 (UL法) |
|------|--------|---------------------|---------------------------|--------------|
| 実施例1 | 成形ムラなし | 異常なし | $5 \times 10^{12} \Omega$ | V-0 |
| 実施例2 | 成形ムラなし | 異常なし | 8×10^{12} | V-0 |
| 実施例3 | 成形ムラなし | 異常なし | 1×10^{13} | V-0 |
| 実施例4 | 成形ムラなし | 異常なし | 5×10^{12} | V-0 |
| 実施例5 | 成形ムラなし | 異常なし | 7×10^{12} | V-0 |
| 実施例6 | 成形ムラなし | 異常なし | 8×10^{12} | V-0 |
| 実施例7 | 成形ムラなし | 異常なし | 4×10^{12} | V-0 |
| 比較例1 | 成形ムラあり | 異常なし | 2×10^{12} | V-1 |
| 比較例2 | 成形ムラなし | 異常なし | 4×10^{12} | 燃焼 |
| 比較例3 | 成形ムラなし | ふくれ発生 | 6×10^{12} | V-0 |

10

20

【0055】

(試験方法)

積層板の外観：銅箔をエッチング後、目視により判定

ハンダ耐熱性：JIS C6481に準拠

絶縁抵抗：JIS C6481に準拠

耐燃性：UL94 垂直試験方法に準拠

【0056】

【発明の効果】

本発明による難燃性熱硬化性樹脂組成物から得られるフリフレグは、成形時の成形外観のムラが認められず、該フリフレグから得られる積層板や金属箔張り積層板は、耐燃性や電気特性が良好で、プリント配線板材料に好適である。該難燃性熱硬化性樹脂組成物はハロゲンフリーであり、かつ該積層板や金属箔張り積層板は、優れたハンダ耐熱性を示し、鉛フリーハンダに適用可能であることから、環境にやさしいプリント配線板材料の供給が可能となり、工業的な実用性は極めて高いものである。

30

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H 0 5 K 1/03 6 1 0 M

H 0 5 K 1/03 6 1 0 R

(72)発明者 永井 憲

東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内

Fターム(参考) 4F072 AA05 AA07 AB05 AB06 AB07 AB09 AB28 AB29 AD23 AD26

AD27 AD28 AD33 AE07 AF03 AG03 AG19 AG20 AH02 AH25

AL12 AL13

4F100 AA19A AB01B AB17 AB33B AG00 AH08A AK01A AK41A AK53A AT00A

BA02 BA07 CA30A DG12 DH01A GB43 JB13A JJ03 JJ07 YY00A

4J002 CD021 CD041 CD051 CD061 CD071 CD111 CM021 DE146 FD136 GF00

GQ05